(19)日本国特許庁 (JP)

10/40.

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-92444

(43)公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl.⁶ H O 1 M 6/18. 識別記号

FΙ

H 0 1 M 6/18

10/40

E

В

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 7 頁)

(21)出願番号

特層平8-265533

(71)出願人 000107387

ジャパンゴアテックス株式会社

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号

(22)出願日

平成8年(1996)9月13日

(72)発明者 虫明 直文

東京都世田谷区赤堤1丁目42番5号 ジャ

パンゴアテックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電気化学反応装置用固体高分子電解質複合体及びそれを用いた電気化学反応装置

(57)【要約】

【課題】 良好なイオン伝導性を有するとともに、機械 的強度及び耐熱性に優れた電気化学反応装置用固体電解 質複合体及びそれを用いた電気化学反応装置を提供す る。

【解決手段】 連続細孔を有し、その細孔内表面が金属酸化物で被覆されている延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン成形体の該細孔内に、固体高分子電解質を含有させたことを特徴とする電気化学反応装置用固体高分子電解質複合体。電解質を含む電気化学反応装置において、該電解質として、前記固体高分子電解質複合体を用いることを特徴とする電気化学反応装置。

- 2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 連続細孔を有し、その細孔内表面が金属酸化物で被覆されている延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン成形体の該細孔内に、固体高分子電解質を含有させたことを特徴とする電気化学反応装置用固体高分子電解質複合体。

1

【請求項2】 電解質を含む電気化学反応装置において、該電解質として、請求項1の固体高分子電解質複合体を用いることを特徴とする電気化学反応装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電池等の電気化学 反応装置に用いられる固体高分子電解質複合体及びそれ を用いた電気化学反応装置に関するものである。 【00001

[0002]

【従来の技術】最近、リチウム電池などの電解質とし て、①セパレータに兼用することができるため、電池の エネルギー密度を高めることができる、②オールソリッ ド化により、液漏れのない信頼性の高い電池が得られ る、③電池の薄型化、軽量化、異形化が容易である等の 20 利点により、固体高分子電解質が脚光を浴びつつある。 従来の固体高分子電解質は、①金属塩を含有する高分子 と②電解液を含有する髙分子ゲルとに分類できる。前者 のタイプでは、PEO (ポリエチレンオキシド) のよう な極性高分子と金属塩とが錯体を形成しており、高分子 鎖の分子運動に伴ってリチウムなどのイオンが運ばれ る。この固体高分子電解質の場合、機械的強度は大きい ものの、そのイオン伝導度は室温において10⁻⁴S/c 血オーダーが限界であった。そのため、髙分子鎖の分子 運動を大きくするために、分子量を下げたり、高分子を 軟化させる必要があるが、このために、結局は、機械的 強度の低下を招いていた。一方、後者のタイプでは、含 有した電解液がイオン伝導の役割を果たし、高分子が固 体としての形状を保持している。この固体高分子電解質 の場合、そのイオン伝導度は、実用範囲の10⁻¹S/c mオーダーになるが、電解液により高分子が可塑化し、 機械的強度は小さくなるという欠点がある。従来より、 固体高分子電解質としては、そのイオン伝導度が10-3 S/cmオーダーで、厚さが従来のセパレータ並で取り 扱い上問題のない強度を有しているものが要望されてい 40 る。その上、近年においては、電気化学反応装置の高性 能化に伴い、電気化学反応装置用固体高分子電解質とし ては、万一装置が温度上昇した時に隔膜機能を維持し続 けることができるかどうかという耐熱性をも考慮しなけ ればならなくなってきている。固体高分子電解質のイオ ン伝導度と機械的強度の両方を満足させるものとして、 高分子多孔膜の空孔中に固体高分子電解質を充填した複 合固体高分子電解質が提案されている(特開平1-15 8051号、特開平2-230662号、特開平2-2 91607号等)が、未だ満足し得るものとはいえな

[0003]

61

【発明が解決しようとする課題】本発明は、良好なイオン伝導性を有するとともに、機械的強度及び耐熱性に優れた電気化学反応装置用固体電解質複合体及びそれを用いた電気化学反応装置を提供することをその課題とする。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題 10 を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成する に至った。即ち、本発明によれば、連続細孔を有し、そ の細孔内表面が金属酸化物で被覆されている延伸多孔質 ポリテトラフルオロエチレン成形体の該細孔内に、固体 髙分子電解質を含有させたことを特徴とする電気化学反 応装置用固体高分子電解質複合体が提供される。また本 発明によれば、電解質を含む電気化学反応装置におい て、該電解質として、前記固体高分子電解質複合体を用 いることを特徴とする電気化学反応装置が提供される。 【0005】本発明で用いる固体高分子電解質として は、従来公知の各種のものが用いられる。このようなも のには、●髙分子物質に電解質(金属塩)を含有させた ものや、②電解質を含有する高分子ゲルの他、③高分子 物質が電解質である髙分子電解質等が包含される。前記 ●の固体高分子電解質において、その高分子物質として は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミン、架橋ボ リエーテル、ポリエーテルセグメント含有ポリマー、ア ルコキシ基を有するビニルシランのポリマー、エチレン オキシ基(EO)を有するポリメチルシロキサン、EO 基を有するポリホスファセン、EO基を有するポリメタ クリル酸エステル、ポリアクリル酸、ポリアジリジン、 ポリエチレンスルフィド等の極性高分子物質が挙げられ る。一方、電解質としては、各種の金属塩、例えば、L iC10, LiCF, SO, LiF, NaI, Li I, NaSCN, LiBF, LiPF, LiBPh, (Ph:フェニル基)等のアルカリ金属塩の他、硫酸、 リン酸、トリフッ化メタンスルホン酸、テトラフッ化エ チレンスルホン酸等のプロトン酸等が挙げられる。前記 ②の固体高分子電解質は、電解質を含む溶液を吸収して ゲル化した髙分子物質を挙げることができる。その電解 質溶液としては、プロピレンカーボネート、δープチロ ラクトン、ジメトキシエタン、ジオキソラン、テトラヒ ドロフラン、アセトニトリル、ジメチルスルホキサイ ド、メチルテトラヒドロフラン、スルホラン等の有機溶 媒に電解質及び必要に応じての可溶性ポリマーを溶解し た溶液が挙げられる。また、高分子物質としては、前記 電解質溶液を吸収してゲル化し得る架橋構造のポリマー であればどのようなものでもよく、従来公知の各種のも のが挙げられ、特に制約されない。前記3の高分子電解 質としては、スルホン酸基を含有するポリマーを挙げる 50 ととができる。

3

【0006】本発明においては、前記固体高分子電解質を保持させるために、連続細孔を有し、その細孔内表面が金属酸化物で被覆されている延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン成形体を用いるが、この場合の金属酸化物としては、Li、Be、B、Na、Mg、Al、Ai、P、K、Ca、Ce、Ti、V、Cr、Mn、FeCo、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Se、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Cd、In、Sn、Sb、Te、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Cd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、Hf、Ta、W、Pt、Ti、Pb、Bi等の元素の酸化物が挙げられる。

【0007】延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン(以下、単にePPTFEと略記する)は、従来公知のものであり、このものについては、特公昭56-45773号公報、特公昭56-17216号公報、米国特許第4187390号明細書等に詳述されている。このePPTFE成形体において、その最大細孔径は0.01~ 10μ m、好ましくは0.5~ 5μ mであり、その空 20 孔率は40~95%、好ましくは70~95%である。その成形体の形状は特に制約されないが、通常はフィルム状である。この場合のフィルムの厚さは、1~ 500μ m、好ましくは1~ 100μ m、より好ましくは 100μ m、より好ましくは 100μ mである。

【0008】細孔内表面が金属酸化物で被覆されたePPTFE成形体は、加水分解性金属含有有機化合物を水と反応させて形成した溶液状のゲル化生成物をePPTFE成形体に含浸させる工程と、該成形体に含浸させた溶液状ゲル化生成物に水を反応させて固体状ゲル化生成物に変換させる工程と、このようにして成形体内に形成された固体状ゲル化生成物を加熱乾燥させる工程を含む方法により製造することができる。

【0009】前記加水分解性金属含有有機化合物(金属酸化物前駆体とも言う)としては、金属アルコキシドや金属錯体が用いられる。金属アルコキシドの具体例としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロボキシチタン、テトラブトキシチタン、ジルコニウムイソプロビレート、ジルコニウムブチレート、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシ 40ラン、テトライソプロボキシシラン、テトラターシャリーブトキシシラン等が挙げられる。金属錯体の具体例としては、チタンテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムアセチルアセトネートなどの金属アセチルアセトネートなどが挙げられる。本発明においては、特にテトラエトキシシランのごときシリコン系アルコキシドが好適に使用される。

【0010】前記金属酸化物前駆体は、これをEPPT m、好ましくは0.02~0.1μmであり、しかもそ FE成形体と複合化させる前に、水と接触させて、部分 の金属酸化物は、前記のようにして形成された金属酸化 的にゲル化させ、溶液状のゲル化生成物とする。このゲ 50 物含水ゲルから形成されたものであることから、連続し

ル化反応は、従来良く知られた反応であり、加水分解・ 重縮合反応が包含される。金属酸化物前駆体の部分ゲル 化を行うには、金属酸化物前駆体を水に添加し、撹拌湿 合すればよい。との場合、水中には、水混和性有機溶 媒、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、 ブタノール等のアルコールを混合させることができる し、さらに、必要に応じ、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フ ッ酸等の酸類や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、 アンモニア等の塩基類を添加することもできる。また、 10 金属酸化物前駆体の部分的ゲル化反応は、金属酸化物前 駆体の有機溶媒溶液に水を添加し、撹拌混合することに よっても行うことができる。この場合の有機溶媒として は、金属酸化物を溶解し得るものであればどのようなも のでも良く、アルコール類の他、脂肪族系、及び芳香族 系の炭化水素類も使用することができる。ゲル化反応 は、一般的に0~100℃、好ましくは60~80℃の 温度で行われる。水の使用割合は、金属酸化物前駆体1 モルに対し、0.1~100モル、好ましくは1~10 モルの割合である。ゲル化反応は密閉又は不活性ガス気 流下で行うのが好ましいが、外気中の水分によりゲル化 反応を進行させることも可能である。前記のようにして 金属酸化物前駆体の溶液状の部分ゲル化生成物が得られ る。本明細書で言う金属酸化物前駆体の部分ゲル化生成 物とは、完全ゲル化物である流動性のない固体状の金属 酸化物含水ゲルに対応して使用されるものを言う。

【0011】金属酸化物前駆体の部分ゲル化生成物を成 形体に複合化させるには、その溶液状の部分ゲル化生成 物中へ成形体を浸漬したり、溶液状の部分ゲル化生成物 を成形体にスプレー塗布やロール塗布する方法等が採用 され、部分ゲル化生成物を成形体の表面部及び内部の空 隙に充填し得る方法であればどのようなものでも使用可 能である。このようにして金属酸化物前駆体の部分ゲル 化生成物を複合化させた成形体は、その金属酸化物前駆 体のゲル化反応をさらに進行させ、完全ゲル化生成物で ある固体状の金属酸化物含水ゲルを形成させるために、 過剰の水分と接触させる。この完全ゲル化のためには、 金属酸化物前駆体の部分ゲル化生成物を複合化させた成 形体を水中に浸漬する方法を使用するのが好ましいが、 スプレー等により、噴霧水を吹きつける方法、水蒸気を 吹きつける方法等も使用することができる。この場合、 使用する水は、ゲル化反応を促進させるために、酸やア ルカリを含むことができる。このゲル化反応の終了後に は、成形体の細孔内表面には金属酸化物含水ゲルが被膜 状に生成するが、これを300℃以下、好ましくは20 0℃以下で乾燥させることにより、細孔内表面に薄く均 一に一体付着した金属酸化物層を形成させることができ る。 この金属酸化物層の厚さは、0.01~0.2μ m、好ましくは0.02~0.1 µmであり、しかもそ の金属酸化物は、前記のようにして形成された金属酸化

5

た一体の被膜となり、多孔質体からの剥離を生じにくい 密着性のすぐれたものとなっている。この金属酸化物複 合化成形体は高い空孔容積を示し、元の成形体の空孔容 積の50%以上、好ましくは70%以上の空孔を保持す る。

【0012】本発明の固体高分子電解質複合体は、前記 のようにして得られる連続細孔を有し、その細孔内表面 が金属酸化物で被覆されているEPPTFE成形体の細 孔内に、前記した固体髙分子電解質を含有させて複合化 したものである。成形体の細孔内に固体高分子電解質を 10 含有させる方法としては、固体高分子電解質を含む溶液 又は分散液を成形体の細孔内に、ロール塗布法や、スプ レー法、浸漬法等の方法により、充填させた後、溶媒を 除去する方法や、電解質とモノマーからなる重合用液を 成形体の細孔内に充填した後、細孔内で重合反応させる 方法、電解質とモノマーと溶媒からなる重合用液を成形 体の細孔内に充填した後、細孔内で重合反応させた後、 溶媒を除去する方法、電解質を含む高分子の部分ゲル化 液を成形体の細孔内に充填した後、細孔内でゲル化させ る方法等が挙げられる。成形体の細孔内に固体高分子電 20 解質を含有させる具体的方法としては、その固体高分子 電解質の種類に応じて適宜の方法を採用すればよい。

【0013】本発明の複合体において、その基材となる その細孔内表面が金属酸化物で被覆されたePPTFE 成形体は、以下に示すような各種の役割を果たす。その 第1の役割は、複合体に対して長期にわたって大きな機 械的強度を与える。ePPTFE成形体は、元来機械的 強度にすぐれたものであるが、本発明の場合、その細孔 内表面に金属酸化物被膜が形成されていることから、よ り一層髙められた機械的強度を有する。その第2の役割 30 は、その細孔内に固体高分子電解質を髙含有率で安定に 保持するマトリックスとしての役割を示す。ePPTF E成形体は、高い空孔率を有するため、多くの量の固体 高分子電解質を含有保持することが可能となる。また、 細孔内に充填された固体高分子電解質は、そのePPT FEの微細繊維と微小結節により保持されるため、容易 に脱離されることはない。しかも、本発明の場合、その 細孔内表面には金属酸化物被覆が形成されているため、 固体高分子電解質とのなじみ(濡れ性)が向上し、その 細孔内への固体高分子電解質の充填が容易となる上、充 40 填後においては、その固体高分子電解質が脱離しにくく なる。その第3の役割は、温度上昇時における隔膜とし て作用する。リチウム電池等の電気化学反応装置におい ては、高性能化がますます進められており、高電流密度 の充放電の繰り返しや、短絡等のトラブルにより、装置 温度が上昇することが考えられる。固体高分子電解質に 耐熱性や高温時での形状保持性がない場合、その隔膜機 能が失われ、全面短絡に至り、事故につながる危険性が ある。ePPTFE成形体は、高温において固体高分子 電解質がその隔膜としての機能を失っても、電極間の短 50

格を防ぐ隔膜としての作用を示す。しかも本発明の場合、その細孔内表面には無機物である金属酸化物被覆が 形成されているため、その成形体の耐熱性は一層高められたものとなる。

【0014】本発明の固体高分子電解質複合体は、その基材として用いる細孔内表面が金属酸化物被膜で被覆された e P P T F E 成形体の作用により、その固体高分子電解質の保持性にすぐれるとともに、すぐれた機械的強度及び耐熱性を有し、さらに高いイオン伝導度と高いイオン容量を有し、電気化学反応装置用電解質として有利に適用される。本発明における電気化学反応装置には、電解質を含む従来公知の各種のものが包含される。このようなものとしては、例えば、リチウム一次電池、マグネシウム電池等の一次電池や、リチウム二次電池、ポリマー電池等の二次電池、燃料電池等が挙げられる。【0015】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明 する。

【0016】実施例1

テトラエトキシシラン (信越シリコーン (株) 製) 10 0部、水52部、エタノール133部を、塩化カルシウ ム管により外気からの水分供給を遮断した還流下に於い て、80℃、24hr反応せしめ、金属酸化物前駆体の 部分ゲル化溶液を調製した。この溶液を、延伸多孔質ボ リテトラフルオロエチレン膜(ジャパンゴアテックス (株) 製、厚さ25μm、孔径0.5μm、厚さ40μ m、空孔率92%) に含浸させた後、60°Cの温水中に 5時間浸漬し、ゲル化を完結せしめた。これを150℃ の恒温槽にて30分間乾燥せしめ、多孔質体の内表面を 含む露出表面がシリカゲルにより被覆されたシリカゲル 複合化延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を得 た。この複合膜は、元の多孔質膜の空孔の80%以上を 残存し、髙い空孔率を示すものであった。次に、有機溶 媒としてのプロピレンカーボネートとエチレンカーボネ ートとの容積比が1:1混合溶媒に、濃度が1Mとなる ようにLiPF。を溶解してなる有機電解液に、アクリ ロニトリルーメチルアクリレート共重合体 (モル比9 0:10)粉末を1.5g/10mlの割合で加えると 同時にアセトニトリルを1.5g/10mlの割合で加 え、髙分子ゲル分子/電解質混合物のアセトニトリル希 釈物を調製する。続いて、高分子ゲル/電解質混合物の アセトニトリル希釈物を前記のシリカゲル複合化延伸多 孔質ポリテトラフルオロエチレン膜の細孔(空隙部分) に含浸させた後、60℃にて5時間以上真空乾燥を行っ てアセトニトリルを除去し、その後、-20℃に冷却す ることで、厚さ25 mmの固体高分子電解質複合体を得 た。この高分子固体電解質複合体のイオン伝導度(20 ℃:複素インピーダンス法)及び引張強度を測定した。 その結果を表1に示した。

【0017】比較例1

実施例1と同様にして調製した高分子ゲル/電解質混合 物のアセトニトリル希釈物をキャスト法を用いて、厚さ 25μmの固体高分子電解質(単体)を得た。この場 合、固体高分子電解質単体では、機械的強度不足で取り 扱いが困難で実用的な膜とはならなかった。なお、比較 のため、前記と同様にして、厚さ100μmの高分子/ 電解質からなる固体高分子電解質フィルム (単体)を作 り、このもののイオン伝導度(20℃: 複素インピーダ ンス法) 及び引張強度を測定した。その結果を表 1 に示 した。

*【0018】表1より、本発明の固体高分子電解質複合 体は、従来の固体髙分子電解質のイオン伝導度を保持し た状態で、機械的強度が大きく向上した固体高分子電解 質であることがわかる。また、本発明の複合体は薄膜化 することが容易で、安定して25μm程度の固体高分子 電解質膜を作製可能なため、固体高分子電解質部分の抵 抗を小さくすることができる。

[0019]

【表1】

*10

項目	実施例1	比較例
イオン伝導度(S/cm²)	1. 5×10 ⁻⁸	1. 5×10 ⁻⁸
引張強度(kg/cm²)	1 5 0	8

【0020】実施例2

次に、前記の固体高分子電解質複合体を用いた電気化学 反応装置の1つの実施例として、リチウム2次電池を例 20 にとって説明する。図1は、本発明のリチウム2次電池 の構成断面略図である。図1において、1は本発明によ る固体高分子電解質複合体フィルム、2はアルミニウム 製正極集電体兼正極端子フィルム、3はLiCoOぇ、 アセチレンブラック、高分子ゲル/電解質混合物(上記 アセトニトリル溶液からアセトニトリルを除去したもの に相当)よりなる正極フィルム、4は銅製負極集電体兼 負極端子フィルム、5はグラファイト、髙分子ゲル/電 解質混合物(上記アセトニトリル溶液からアセトニトリ ルを除去したものに相当)よりなる負極フィルム、6は 30 封止部、7はケーシングである。 図2はアルミニウム 製正極集電体兼正極端子フィルムの平面図を示す。図2 において、Aは正極端子部、Bは正極集電体部を示す。 図3は銅製負極集電体兼負極端子フィルムの平面図を示 す。図3において、Cは負極端子部、Dは負極集電体部 を示す。

【0021】以下、前記電池の作製方法を説明する。

(1)アルミニウム製正極集電体兼正極端子フィルムと 正極フィルムとの積層体しの作製

有機溶媒としてのプロピレンカーボネートとエチレンカ 40 ーボネートとの容積比1:1混合溶媒に、濃度が1Mと なるようにLiPF。を溶解してなる有機電解液100 mlに、アクリロニトリルーメチルアクリレート共重合 体(モル比90:10)粉末を15gを加えると同時に アセトニトリルを12g加え、高分子ゲル/電解質混合 物のアセトニトリル希釈物を調製した。次に、前記高分 子ゲル/電解質混合物のアセトニトリル希釈物7.3g に、平均粒径約20μmのLiCoOz粉末4g、アセ チレンブラック0.2gを加えて均一撹拌を行い正極用

平面形状を有するアルミニウム製正極集電体2上にその 端子部Aを除く全面に流廷し、60℃にて5時間以上真 空乾燥を行ってアセトニトリルを除去したのち、-20 ℃に冷却した。このようにして、アルミニウム製正極集 電体兼正極端子フィルム2と、正極フィルム3との積層 体しを得る。との積層体しにおいて、その端子部(図2 のA)の寸法は1cm×2cmで、その厚さは20μm であり、正極集電体部 (図2のB) の寸法は5.8 cm ×5.8cmで、その厚さは220µmである。

(2)銅製負極集電体兼負極端子フィルムと負極フィル ムとの積層体Mの作製

前記髙分子ゲル/電解質混合物のアセトニトリル希釈物 7. 3 g に、平均粒径約10μmの難黒鉛化炭素材料4 gを加えて均一撹拌を行い負極用原液を調製した。この 原液を厚さ20μmの図3に示す平面形状を有する銅製 負極集電体4上にその端子部Cを除いた全面に流廷し、 60℃にて5時間以上真空乾燥を行ってアセトニトリル を除去したのち、−20℃に冷却した。このようにし て、銅製負極集電体兼負極端子フィルム4と、負極フィ ルム5との積層体Mを得る。この積層体Mにおいて、そ の端子部 (図3のC) の寸法は1cm×2cmで、その 厚さは20 μmであり、負極集電体部 (図3のD) の寸 法は5.8cm×5.8cmで、その厚さは520μm である。

(3) 固体高分子電解質複合体フィルムの作製 実施例1の固体髙分子電解質複合体フィルム(厚さ25 um) から、寸法5.8cm×5.8cmのフィルム1 を作製した。

(4)電池の作製

固体高分子電解質複合体フィルム1の一方の面に前記積 層体しを重ね、その他方の面に前記積層体Mを重ね、全 体を1kg/cm'の圧力で1分間加圧して積層体を形 原液を調製した。この原液を厚さ20μmの図2に示す 50 成した。次に、この積層体を、1つの開放端を有する厚

さ1 mmのポリプロピレンからなるケーシング(図1の 7) 内に挿入し、その開放端をポリプロピレン樹脂フィ ルムで封止して、封止部(図1の6)とした。

【0022】前記のようにして得たリチウム二次電池 を、20℃で、8mA定電流放電で、上限4.3V、下 限3.0 Vの充放電サイクル試験を行い、その結果を表 2に示した。

【0023】比較例2

実施例2において、電解質フィルムとして、固体高分子 電解質複合体フィルムの代わりに比較例1の厚さ25 μ 10 の平面図を示す。 mの固体高分子電解質(単体)を用いてリチウム2次電 池を作製しようとしたが、取り扱いが困難なため作製で きなかった。そこで、固体高分子電解質複合体フィルム の代わりに比較例1の厚さ100 µmの固体高分子電解 質フィルム(単体)を用い、それ以外は、実施例2と同 様にしてリチウム2次電池を作製した。この電池を、2 0℃で、8mA定電流放電で、上限4.3 V、下限3. 0 Vの充放電サイクル試験を行い、その結果を表2に示 した。表2から、本発明のリチウム2次電池は、長いサ イクルにわたって安定で、200サイクルを超えてもほ 20 7 とんど容量劣化を起こさないことがわかる。一方、比較 例2のリチウム2次電池は、固体高分子電解質(単体) 部分の厚みが実施例2の電池の4倍で固体高分子電解質 (単体)部分の抵抗が4倍となっているため、200サ イクルを超えてもほとんど容量劣化を起こさないもの の、放電容量は小さくなっていることがわかる。以上の ことから、本発明によれば、高性能の小型電池を得ると とができる。

[0024]

【表2】

放電容量(mAh)	
本発明品	比較品
46.5	40.0
56. 3	43.2
56.2	43.1
56. 2	42.9
56.1	42.8
56.0	42.7
	本発明品 46.5 56.3 56.2 56.2 56.1

30

【発明の効果】本発明の固体高分子電解質複合体は、薄 膜フィルムとしても、その取扱いは容易である上、機械 的強度及び耐熱性にすぐれるとともに、高いイオン伝導 度を有し、各種の電気化学反応装置における電解質膜と して有利に適用される。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるリチウム二次電池の構成断面略図 を示す。

【図2】アルミニウム製正極集電体兼正極端子フィルム

【図3】銅製負極集電体兼負極端子フィルムの平面図を 示す。

【符号の説明】

- 固体高分子電解質複合体フィルム 1
- 正極集電体兼正極端子フィルム
- 正極フィルム
- 負極集電体兼負極端子フィルム
- 負極フィルム
- 封止部
- ケーシング
 - 正極端子部
 - В 正極集電体部
 - С 負極端子部
 - 負極集電体部

40

[0025]

